

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11077368 A**

(43) Date of publication of application: **23.03.99**

(51) Int. Cl

B23K 35/26
// C22C 13/02

(21) Application number: **09251405**

(22) Date of filing: **02.09.97**

(71) Applicant: **SENJU METAL IND CO LTD**
MURATA MFG CO LTD

(72) Inventor: **OSAKA TAKESHI**
KATO RIKIYA

(54) **LEAD-FREE SOLDER ALLOY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the solder little in copper corrosion, free from degradation of the adhesion strength, and excellent soldering property to a copper circuit by comprising the solder of Sb, Cu, Bi, In and Sn in the prescribed ratio, and keeping the prescribed solidus temperature.

SOLUTION: The solder alloy has the composition consisting of, by weight, 1-10% Sb, 1-4% Cu, 1-6% Bi, 1-5% In and the balance Sn, and its solidus temperature is $\geq 200^{\circ}\text{C}$. Sb in the solder alloy mainly consisting of Sn is effective for improving the tensile strength, and the prevention by corrosion caused by Cu can be synergistically improved when co-existent with Cu. If the addition of Sb is less than 1%, these effects are not

shown, and if the addition exceeds 10%, the soldering property is harmed. The addition of Sb is preferably in the range of 1-5%. In this range, the solder is not hardened too much, and its workability is excellent.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-77368

(43)公開日 平成11年 (1999) 3月23日

(51)Int. Cl.⁴

B 2 3 K 35/26

// C 2 2 C 13/02

識別記号

3 1 0

F I

B 2 3 K 35/26

C 2 2 C 13/02

3 1 0

A

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平9-251405

(22)出願日 平成9年 (1997) 9月2日

(71)出願人 000199197

千住金属工業株式会社

東京都足立区千住橋戸町23番地

(71)出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72)発明者 大坂 猛

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式

会社村田製作所内

(72)発明者 加藤 力弥

東京都足立区千住橋戸町23番地 千住金属

工業株式会社内

(54)【発明の名称】 鉛フリーはんだ合金

(57)【要約】

【課題】 従来の鉛フリーはんだ合金は、はんだ付け部が高温雰囲気曝されると接合強度が弱くなり、また銅のはんだ付け部に対しては銅がはんだ中に拡散するという銅喰われの起こることがあった。本発明は、高温雰囲気でも接合強度が低下せず、しかも銅喰われの少ない鉛フリーはんだ合金である。

【解決手段】 組成がSb1~10重量%、Cu1~4重量%、Bi1~6重量%、In1~5重量%、残部Snの鉛フリーはんだ合金であり、しかも固相線温度が200℃以上のものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Sb1～10重量%、Cu1～4重量%、Bi1～6重量%、In1～5重量%、残部Snであるとともに、固相線温度が200℃以上であることを特徴とする鉛フリーはんだ合金。

【請求項2】 Sbの添加量は、1～5重量%であることを特徴とする請求項1記載の鉛フリーはんだ合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、鉛を含まず、しかも熔融温度の高い高温の鉛フリーはんだ合金に関する。

【0002】

【従来の技術】 テレビ、ビデオ、コンピューター、複写機等の電子機器は、故障したり性能が悪くなったりした場合には、修理してもそれ以上に性能が向上するわけではなく、また修理費も高価なことから、ユーザーは修理するよりも新しく購入した方が性能的にも経済的にも得策であると考えている。そのため完全に故障したものは勿論、まだ使用できる電子機器でも捨てられている状況である。

【0003】 捨てられた電子機器は、ケースやプリント基板が樹脂であり、またフレームやブラケット、配線などが金属であるため、焼却処分ができず、ほとんどが海岸や山間の埋立地に埋められている。

【0004】 ところで、近年ガソリンや重油のような石化燃料が非常に多く使用されてきていることから、大気中には硫酸酸化物が大量に放出されるようになってきた。このように硫酸酸化物が多い大気中に雨が降ると、雨は大気中の硫酸酸化物で酸性雨となり、それが地中に染み込むようになる。地中に染み込んだ酸性雨は、地中に埋められた電子機器のはんだ付け部を濡らし、はんだ中の鉛を溶解する。そして鉛を溶解した酸性雨は、さらに地中に浸透して地下水となる。

【0005】 このように鉛は地下水を汚染する等の環境問題となっている。そのため、電子機器業界からは、鉛を含まない所謂「鉛フリーはんだ合金」の出現が強く望まれるようになってきた。

【0006】 鉛フリーはんだ合金とは、Snを主成分とし、これにAg、Cu、Sb、Bi、In、Zn等を添加したものであり、Snとこれらの金属から成る二元の鉛フリーはんだ合金としては次のようなものがある。

() 内は熔融温度である。

【0007】 Sn-3.5Ag (221℃)、Sn-4Sb (235～240℃)、Sn-5Cu (227～375℃)、Sn-2In (228～229℃)、Sn-40Bi (138～170℃)

【0008】 ところで、はんだの種類としては、低温はんだ、普通はんだ、高温はんだがある。この種類分けの定義は明確となっていないが、一般に低温はんだとは液相線温度と固相線温度がSn-Pbの共晶温度である1

83℃よりも低いもの、普通はんだとはSn-Pbはんだ合金のうちSnが50～65重量%のもの、そして高温はんだとは固相線温度が200℃以上で液相線温度が450℃以下のものとなっている。

【0009】 低温はんだは、温度ヒューズやはんだの二度付け等に用いられる。温度ヒューズは、電子機器に過大電流が通過するときに自ら発熱して溶断することにより、過大電流による電子機器の損傷を防ぐものである。またはんだの二度付けとは、両面実装基板の片面にはんだ付け後、さらにもう片面にはんだ付けを行うもので、このとき先に付けたはんだが溶融しないように後から付けるはんだは融点の低い低温はんだを用いる。

【0010】 普通はんだはプリント基板と電子部品のはんだ付けに用いられるもので、ここに用いられるはんだの多くは、Sn-Pb合金のうち、最も融点の低い63Sn-Pbの共晶合金である。共晶合金は融点が高いばかりでなく、はんだ付け性も優れているため、作業性、信頼性に富むはんだ合金である。

【0011】 高温はんだは、はんだ付け後にはんだ付け部が高温雰囲気中に曝されるようなところに用いられ、電子部品のはんだ付け部を溶融した樹脂で覆うという樹脂モールドを行うようなところに用いられる。

【0012】 また鉛フリーはんだ合金の用途としては、ハイブリッドICのようなモジュールの中に組み込まれる電子部品と、回路導体例えば銅とをはんだ付けするようなところに用いられる場合もある。このハイブリッドICは、セット機器に実装される際、高温に曝されることになるためである。つまりこのようなところに使用される鉛フリーはんだ合金に要求される条件は、固相線温度と液相線温度が200℃以上であることは勿論であるが、回路導体に対してはんだ付け性が良好なこと、回路導体例えば銅を溶解させる「銅喰われ」がないこと、長期間高温下に曝されても接着強度が低下しないこと、等の条件を満足するものでなければならない。本発明は、電子部品と回路導体特に銅とのはんだ付けに適した鉛フリーはんだ合金である。

【0013】 二元の鉛フリーはんだ合金としては、前述のSn-3.5Ag (221℃)、Sn-4Sb (235～240℃)、Sn-5Cu (227～375℃)、Sn-2In (228～229℃) 等がある。しかしながら、これらの二元合金は、本発明が目的とする上記条件のうち、或る条件には対応できるが、一つの合金が全ての条件を満足できるものではなかった。

【0014】 従来より、上記二元の鉛フリーはんだ合金の特性を改良した鉛フリーはんだ合金が多数提案されていた。(参照：特開昭49-38858号、特開平5-50286号、同5-228685号、同7-51883号、同7-88679号、同7-284983号)

【0015】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記従

来の鉛フリーはんだ合金は、特に銅回路にはんだ付けするようなところに使用することを目的としたものではなかったため銅回路に対して、はんだ付け性が悪く、さらには高温下で長期間経過すると銅とはんだ間とで合金層が成長して、はんだ付け部の接着強度が弱くなるという問題があった。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者らが、二元の鉛フリーはんだ合金の特長を検討してみた結果、次のことが判明した。つまりSn-Sb合金は、引張強度は強いが、はんだ付け性があまりよくない。Sn-Cu合金は、引張強度は強く、銅のはんだ付け部に対してはんだ合金中への銅の拡散を防止するが、Sn-Sb同様はんだ付け性に問題がある。Sn-Bi合金は、Sn-Sb合金やSn-Cu合金に比べて引張強度は強くないが、はんだ付け性は他の鉛フリーはんだ合金よりも良好である。Sn-In合金は、接合強度が強いが、Inが高価な材料である。

【0017】そこで本発明者らは、これら二元の鉛フリーはんだ合金の優れた特長だけを生かし、二元鉛フリーはんだ合金の問題点が出てこないようにすれば、本発明が目的とする銅回路のはんだ付けに適した鉛フリーはんだ合金が得られることに着目して本発明を完成させた。

【0018】本発明は、Sb1~10重量%、Cu1~4重量%、Bi1~6重量%、In1~5重量%、残部Snであるとともに、固相線温度が200℃以上であることを特徴とする鉛フリーはんだ合金である。

【0019】Sn主成分とするはんだ合金中のSbは、引張強度を向上させる効果があり、しかもCuと共存するとCuによる銅喰われを防止を相乗的に向上させることができるようになる。Sbの添加量が1重量%より少ないと、これらの効果が現れず、しかるに10重量%を越えとはんだ付け性を害するようになってしまう。なお、より好ましくはSbの添加量は1~5重量%の範囲である。この範囲内では、はんだはあまり硬くなり過ぎないので加工性が良い点で有効である。

【0020】Cuは銅喰われ防止のために添加するものである。はんだ付け部が銅回路のようなところでは、溶融したはんだは銅との親和力が強くなるため、銅が高融点であるにもかかわらず銅を拡散溶解してしまうものである。或る温度のSn中には、Cuの一定の溶解度があり、溶融はんだ中にCuが添加されていると、それ以上はCuが拡散溶解しなくなる。そのため、はんだ合金中には予め所定量のCuを添加しておくものである。Cu

の添加量は1重量%未満では銅喰われ防止の効果がなく、4重量%越えると、液相線温度が急激に高くなって、はんだ付け温度も高くせざるを得なくなり、耐熱性のある電子部品に対しても熱損傷を与えるようになってしまう。またCuが4重量%を越えると、はんだ付け性も悪くなってしまう。

【0021】Biは、Sn-Sb-Cu系はんだ合金のはんだ付け性を改善する効果を有している。この系のはんだ合金中にBiが1重量%よりも少ない添加では、はんだ付け性改善の効果が現れず、しかるに6重量%を越え、Sn-Bi系の共晶温度である138℃が出てきてしまい、固相線温度が200℃以下となってしまう。

【0022】Inは、接着強度向上のために添加する。Inが1重量%より少ないと、その効果が現れず、しかるに5重量%を越えても効果の増大は認められず、価格が高騰するばかりとなってしまう。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明の代表的な鉛フリーはんだ合金について説明する。Sn-5Sb-4Cu-5Bi-1Inの鉛フリーはんだ合金の特性は次の如くである。

○固相線温度：208℃

○液相線温度：342℃

○エイジング前の接着強度：6.5Kgf

○エイジング後の接着強度：5.8Kgf

○はんだ付け性：良

【0024】上記鉛フリーはんだ合金を粉末状にし、これをペースト状のフラックスと混練して溶ダペーストを作製した。該溶ダペーストを銅回路に印刷塗布し、その上にハイブリッドICを搭載してからリフロー炉で加熱してはんだ付けを行った。リフロー炉の温度プロファイルは、予備加熱が170℃で30秒間、本加熱が270℃で30秒間であった。はんだ付け後のはんだ付け部を目視で観察したところ、はんだ付け部に鉛フリーはんだ合金が完全に付着しており、はんだ付け不良の発生はなかった。またこのはんだ付け部を引張圧縮試験機で剥離したところ接着強度は6.5Kgfであり、また150℃で1,500時間のエージング後の接着強度は5.8Kgfであった。

【0025】

【実施例】実施例および比較例を表1に示す。

【0026】

【表1】

試 験 順 号	試 験 部 品	S _n	Sb	Cu	Bi	In	その他	固相線温度		液相線温度		はんだ付 け性	備 考
								S. T	L. T	前	後		
1	実	5	4	5	1			208	342	6.5	5.8	○	
2	試	5	2	1	2			232	276	6.4	5.6	○	
3	試	3	3	2	1			231	318	6.4	5.3	○	
4	試	5	2	1	1			233	278	6.5	5.7	○	
1	試						37Pb	183	183	5.0	3.2	○	公明井田はんた
2	試			5				227	375	6.3	3.8	△	公明二元はんた
3	試						3.5Ag	221	221	4.8	2.8	△	公明二元はんた
4	試		4					235	240	5.3	2.8	×	公明二元はんた
5	試					2		228	229	4.2	2.1	△	公明二元はんた
6	試	4	1	2			3.5Ag	222	245	6.2	3.3	○	公明38839
7	試			1			3.5Ag	216	220	4.6	2.7	○	公明7-5226
8	試	3	2	2				231	278	5.8	3.7	○	公明7-8879

【0027】（表の説明）

※1 S. T：固相線温度、L. T：液相線温度

※2 はんだ付け性：粉末状にした鉛フリーはんた合金とペースト状フラックスを混練してソルダペーストを製作する。該ソルダペーストを銅回路に印刷塗布し、その上に2012のチップ部品を搭載する。チップ部品を搭載した回路を鉛フリーはんた合金の液相線温度+50℃に設定したリフロー炉で加熱し、はんだ付けを行う。このときのはんだ付け状態を目視にて観察する。はんだ付け部にはんだが完全に濡れ広がったものを○、はんだ付け部にはんだがあまり充分には濡れ広がらなかったものを△、はんだ付け部にほとんど濡れ広がらなかったものを×とした。

※3 接着強度 前：上記はんだ付け性の試験ではんだ

付けしたチップ部品に対して横方から荷重をかけてチップ部品を剥がし取り、そのときの荷重を測定する。

接着強度 後：上記はんだ付け性の試験ではんだ付けした回路を150℃の恒温槽中に1,500時間放置してエージングを行った後、チップ部品を横方から荷重をかけて剥がし取り、そのときの荷重を測定する。

【0028】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の鉛フリーはんた合金は、Sn主体であるにもかかわらず銅喰われが少ないため、はんだ付け後高温下に曝されても銅の拡散による接着強度の低下がなく、しかも銅回路に対して良好なはんだ付け性を有しているという従来の鉛フリーはんた合金にはない優れた特長を有するものである。